

010100715

WPI Acc No: 1995-001968/199501

XRAM Acc No: C95-000795

XRPX Acc No: N95-001691

Resist compsn suitable to UV-ray exposure - comprises copolymer with specified structural units, and cpd to produce acid upon irradiation

Patent Assignee: NIPPON ZEON KK (JAPG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6289608	A	19941018	JP 9397139	A	19930330	199501 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9397139 A 19930330

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6289608	A		13	G03F-007/023	

Abstract (Basic): JP 6289608 A

Compsn. contains (A) copolymer having structural units of formula (I) and (II) and (B) cpd. able to produce an acid by irradiating with active radiation.

In (I), R1 = H, 1-5C alkyl, halogen or cyano; R2 = organic gp. having tert. carbon atom connecting with oxygen atom.

In (II), R3 = H, 1-5C alkyl, 1-5 substd. alkyl, halogen or cyano; R4 and R5 are each H, OH, halogen, carboxy, 1-5C alkyl, 1-5C substd. alkyl, 1-12C alkoxy, 1-12C substd. alkoxy, 6-12C aryl, 6-12C substd. aryl, 7-14 aralkyl or 7-14C substd. aralkyl.

USE/ADVANTAGE - Resist compsn. is useful for lithography in the process of preparing submicron order IC, LSI, VLSI and other semiconductor devices. Resist formed from the compsn. has good sensitivity, resolution, etching resistance and storability.

Dwg. 0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-289608

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 FI 技術表示箇所
G 0 3 F 7/023 5 0 1
7/028
7/033
7/039 5 0 1
7352-4M H 0 1 L 21/ 30 3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-97139

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 尾家 正行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 阿部 信紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 田中 秀行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

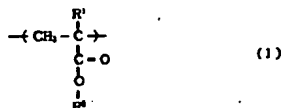
(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 レジスト組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性に優れたレジスト材料を提供すること。

【構成】 分子鎖中に、下記一般式(I)及び一般式(I')で示される構造単位を有する共重合体(A)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を含有することを特徴とするレジスト組成物。



(式中、R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基等、R²は、酸素原子に結合する3級の炭素原子を有する有機基である。)



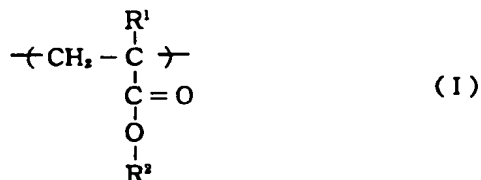
(式中、R³は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、R⁴及びR⁵は、互いに同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～5のアルキル基等、である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子鎖中に、下記一般式 (I) 及び一般式 (II) で示される構造単位を有する共重合体

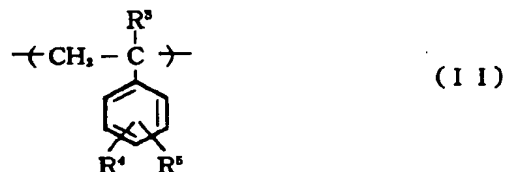
(A)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B) を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化1】



(式中、R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、R²は、酸素原子に結合する3級の炭素原子を有する有機基である。)

【化2】



(式中、R³は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、R⁴及びR⁵は、互いに同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12の置換アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12の置換アリール基、炭素数7～14のアラルキル基、または炭素数7～14の置換アラルキル基である。)

【請求項2】 さらに、アルカリ可溶性フェノール樹脂 (C) を含有する請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B) が、o-キノンジアジド化合物、スルホン酸誘導体、オニウム塩、及びハロゲン化有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1または2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B) が、o-キノンジアジド化合物、スルホン酸誘導体、オニウム塩、及びハロゲン化有機化合物からなる群より選ばれる2種以上の化合物である請求項3記載のレジスト組成物。

【請求項5】 アルカリ可溶性フェノール樹脂 (C) が、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂である請求項2記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、紫外線、KrFエキシマレーザー光などの照射によるパターン形成が可能なレジスト材料に関する。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

【0002】

【従来の技術】 レジストを用いて微細パターンを形成するには、一般に、基板上にレジストを含有する溶液を塗布し、乾燥させて感光膜を形成した後、活性光線を照射して潜像を形成する。次いで、それを現像してネガまたはポジの画像を形成する。レジストは、ポジ型とネガ型に大別され、ポジ型では、被照射部分が未照射部分に比べて現像液中での溶解性が増してポジ型像を与え、ネガ型では、逆に被照射部分の溶解性が減少してネガ型像を与える。レジストを用いる微細加工により半導体を製造する場合、基板としてシリコンウエハを用い、その表面に、上記リソグラフィ技術によって画像 (パターン) を形成し、次いで、基板上に残ったレジストを保護膜として、エッチングを行った後、残存するレジストを除去する。

【0003】 近年、IC、LSI、さらにVLSIへと半導体素子の高集積化、高密度化、小型化に伴って、1μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線または可視光線を用いる従来のフォトリソグラフィ技術では、1μm以下の微細パターンを精度良く形成することは、極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。このため、光 (波長350～450nmの紫外線) を利用する従来のフォトリソグラフィにかえて、解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線、KrFエキシマレーザー光 (波長248nmの光を出すクリプトンフッ素レーザー) などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。

【0004】 このリソグラフィ技術の中心となるレジスト材料には、多数の高度な特性が要求されているが、その中でも重要なものとして、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性が挙げられる。しかし、従来開発されたレジスト材料は、これらの全ての性能を充分に満足するものではなく、性能の向上が強く望まれている。

【0005】 例えば、ポリメタクリル酸グリジルのようなネガ型レジストは、高感度ではあるが、解像度や耐ドライエッチング性が劣る。ポリメタクリル酸メチルのようなポジ型レジストは、解像度は良好であるが、感度や耐ドライエッチング性が劣る。また、波長350～450nmの紫外線露光で用いられてきたノボラック系ポジ型フォトリソレジストを遠紫外線で露光すると、レジスト自体の光源に対する光吸収が大きすぎるために、良好な微細パターンの形成ができない。

【0006】 近年、酸触媒と化学増幅効果を利用したレジストの高感度化が注目され、例えば、(1) 基材高分

子、(2) 光酸発生剤(活性光線の照射により酸を生成する化合物)、及び(3) 感酸物質(光によって生成した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる物質)の3成分系からなる微細加工用レジストが開発されている。これは、光によって発生した酸を触媒として、感酸物質が反応し、基材高分子の溶解性が変化してポジ型またはネガ型レジストとなるものである。例えば、ノボラック樹脂、光酸発生剤及び溶解抑制剤からなるポジ型レジストが知られている(特開平3-107160号)。溶解抑制剤は、ノボラック樹脂に対して溶解抑制効果を持ち、かつ、酸によって反応し、溶解促進作用を示すものである。

【0007】また、基材高分子の溶解性を支配している官能基をブロックして不溶性にしておき、光によって生成する酸を触媒として、ブロックをはずして高分子基材の現像液に対する溶解性を復元するタイプのポジ型レジストも知られている。しかしながら、最近の高度な要求性能基準からみて、従来のレジストは、いまだ充分ではない。

【0008】ところで、最近、カルボン酸の α -ブチル・エステルまたはフェノールの α -ブチル・カルボナートよりなる酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基を有する重合体と、放射にさらされたときに酸を生じる光重合開始剤を含むレジスト組成物が提案されている(特公平2-27660号)。このレジスト組成物により形成された被膜に、紫外線、電子ビームまたはX線を照射すると、被照射部分の重合体の酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基が劈開(cleave)されて、極性を有する反復的に存在する基が形成される。それによって、重合体被膜の露光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな変化が生じる。そして、露光領域がアルカリ現像剤または極性溶媒で処理されることにより選択的に除去され、一方、未露光領域は、無極性であるため、無極性溶媒で処理されることにより選択的に除去される。したがって、該レジスト組成物は、現像液を選択することにより、ポジ型またはネガ型として働く。該公報では、前記重合体としてポリ(α -ブチル・メタクリレート)などが具体的に提案されているが、耐ドライエッチング性が十分ではない。そこで、前記性能を満足する新規なレジストの開発が強く望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性に優れたレジスト材料を提供することにある。また、本発明の目的は、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィに適したレジスト材料を提供することにある。本発明の他の目的は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】本発明者らは、前記従来技術の有する問題を克服するために鋭意研究した結果、側鎖に、酸素原子に結合した3級の炭素原子を持つ有機基を有する構造単位と、側鎖に芳香族環を有する構造単位とで構成される共重合体、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物とを組み合わせることにより、前記目的を達成できることを見出した。このレジスト組成物は、さらにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有させてもよい。

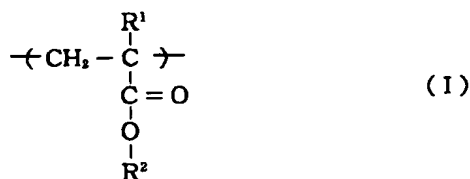
【0011】本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、分子鎖中に、下記一般式(I)及び一般式(II)で示される構造単位を有する共重合体(A)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を含有することを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0013】

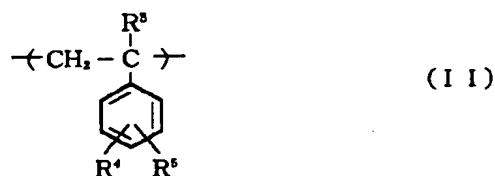
【化3】



(式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、 R^2 は、酸素原子に結合する3級の炭素原子を有する有機基である。)

【0014】

【化4】



(式中、 R^3 は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、 R^4 及び R^5 は、互いに同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の置換アルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12の置換アルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数6~12の置換アリール基、炭素数7~14のアラルキル基、または炭素数7~14の置換アラルキル基である。)また、本発明によれば、前記レジスト組成物に、さらにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有せしめたレジスト組成物が提供される。

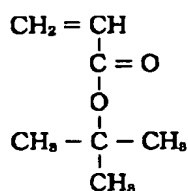
【0015】以下、本発明について詳述する。

50 (共重合体) 本発明において用いられる共重合体は、分

子鎖中に一般式 (I) で示される構造単位と、一般式 (I I) で示される構造単位を有する共重合体であれば、特に限定されるものではない。本発明において用いられる共重合体を得る方法としては、一般式 (I) 及び一般式 (I I) の構造単位を与える各単量体を共重合させるか、あるいは高分子反応により、一般式 (I) 及び一般式 (I I) の構造単位を有する共重合体を生成させる方法などが挙げられる。一般式 (I) の構造単位を与える単量体の具体例としては、例えば、下記の化合物を挙げることができる。

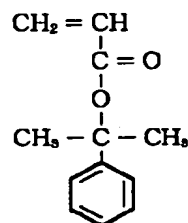
【0016】

【化5】



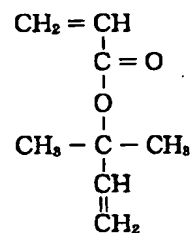
【0017】

【化6】



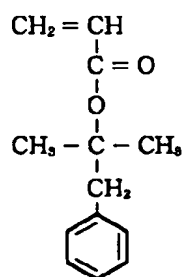
【0018】

【化7】



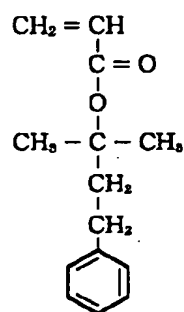
【0019】

【化8】



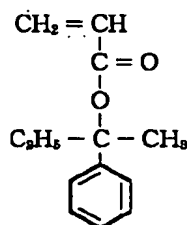
【0020】

【化9】



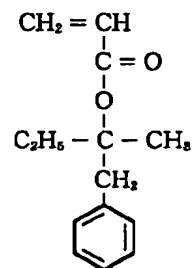
【0021】

【化10】



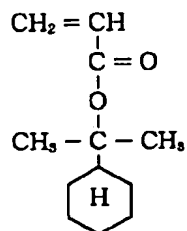
【0022】

【化11】



【0023】

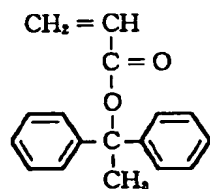
【化12】



(8)

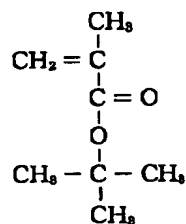
【0024】

【化13】



【0025】

【化14】

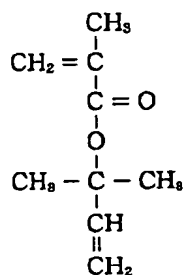


(9)

10

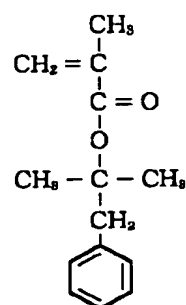
【0028】

【化17】



(12)

20



(13)

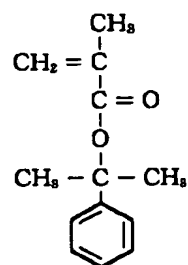
(10)

【0029】

【化18】

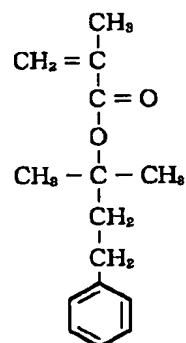
【0026】

【化15】



(11)

30



(14)

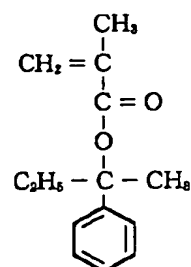
【0027】

【化16】

【0030】

【化19】

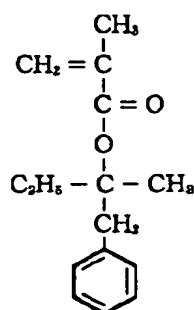
40



(15)

50 【0031】

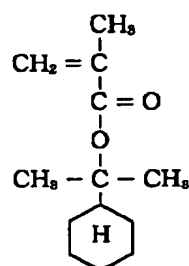
【化20】



(16)

【0032】

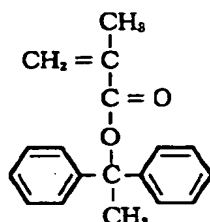
【化21】



(17)

【0033】

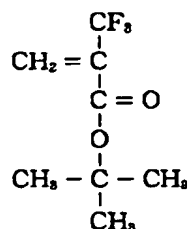
【化22】



(18)

【0034】

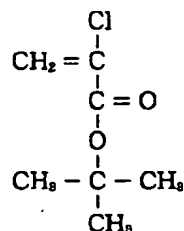
【化23】



(19)

【0035】

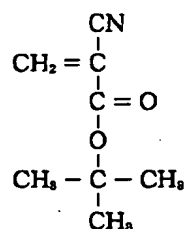
【化24】



(20)

【0036】

10 【化25】



(21)

- 【0037】一般式(I I)の構造単位を与える単量体
 20 の具体例としては、例えば、スチレン、4-ヒドロキシ
 スチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチ
 レン、2-クロロスチレン、2, 3-ジクロロスチ
 レン、4-ブロモスチレン、2-ブロモスチレン、4-ヨード
 スチレン、2-ヨードスチレン、4-カルボキシスチ
 レン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、2, 5
 -ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソ
 プロピルスチレン、2, 5-ジイソプロピルスチレン、4
 -t-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エ
 トキシスチレン、4-イソプロポキシスチレン、4-t
 -ブトキシスチレン、4-フェニルスチレン、4-ヒド
 30 ロキシフェニルスチレン、4-クロロフェニルスチ
 レン、4-ナフチルスチレン、4-フェニルメチルスチ
 レン、4-フェニルエチルスチレン、α-メチルスチ
 レン、α-メチル-4-ヒドロキシスチレン、α-メチル
 -2-ヒドロキシスチレン、α-メチル-4-カルボキ
 シスチレン、α-メチル-4-メチルスチレン、α-メ
 チル-4-クロロスチレン、α-トリクロロメチルスチ
 レン、α-トリクロロメチルスチレン、α-クロロスチ
 40 レン、α-ブロモスチレン、α-シアノスチレンなどが
 挙げられる。

- 【0038】本発明において用いられる共重合体は、上
 記の単量体と共重合可能な他の単量体を、さらに共重合
 成分として含む共重合体であってもよい。他の単量体と
 しては、共重合可能な単量体であれば、特に限定される
 ものではないが、具体例としては、アクリル酸、アクリ
 ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、
 アクリル酸グリシジルなどのアクリル酸誘導体；メタク
 リル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メ
 タクリル酸プロピル、メタクリル酸グリシジルなどのメ
 50 タクリル酸誘導体；アクリル酸アミド誘導体、メタクリ

ル酸アミド誘導体、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0039】上記他の共重合可能な単量体は、アルカリ現像性を損なわない範囲（通常は0～50モル%）で共重合することが可能である。本発明の共重合体は、ラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によって得ることが可能であって、共重合体の重量平均分子量は1,000～1,000,000の範囲のものが好適である。また、構造単位（I）と構造単位（II）とのモル比は、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは30：70～70：30である。構造単位（I）の割合が小さ過ぎると、感度や解像度が低下し、逆に、構造単位（II）の割合が小さ過ぎると、耐ドライエッチング性が低下するので、いずれも好ましくない。

【0040】（アルカリ可溶性フェノール樹脂）本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロペニルフェノール系重合体、これらフェノール樹脂の水素添加反応生成物などが挙げられる。

【0041】フェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等の一価のフェノール類；レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ピロガロール等の多価のフェノール類；などが挙げられる。アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらの縮合反応は、常法にしたがって行なうことができる。

【0042】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体、及びビニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、及びこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0043】イソプロペニルフェノール系重合体は、イソプロペニルフェノールの単独重合体、及びイソプロペニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、及びこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0044】これらのフェノール樹脂の水素添加反応は、任意の公知の方法によって実施することが可能であって、フェノール樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系または不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入することによって達成できる。これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、それぞれ単独でも用いられるが、2種類以上を混合して用いてもよい。アルカリ可溶性フェノール樹脂（C）の添加量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部である。

【0045】本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性を改善するために、例えば、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。これらの任意成分の添加量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0～50重量部、好ましくは0～20重量部である。

【0046】（活性光線の照射により酸を生成可能な化合物）本発明において用いられる活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（あるいは酸開裂可能な化合物：PAG）は、活性光線の照射によりブレンステッド酸またはルイス酸を形成する物質であれば特に制限はなく、各種の公知化合物及び混合物が使用可能であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、 α -キノンジアジド化合物、及びスルホン酸誘導体などが挙げられる。オニウム塩の具体例としては、ジアソニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。

【0047】ハロゲン化有機化合物は、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限はなく、各種の公知化合物が可能であって、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有環状化合物、スルフェニルハライド系化合物などの各種化合物が挙げられる。

【0048】さらに、ハロゲン化有機化合物として、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2，3-ジブロモ-3-クロロプロピル）ホスフェート、クロロテトラブロモブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリ

ルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ビス（プロモエチルエーテル）テトラプロモビスフェノールA、ビス（クロロエチルエーテル）テトラプロモビスフェノールA、トリス（2, 3-ジプロモプロピル）イソシアヌレート、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパンなどの含ハロゲン系難燃剤；ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンヘキサクロライド、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフサライド、1, 1-ビス（4-クロロフェニル）エタノール、1, 1-ビス（4-クロロフェニル）-2, 2, 2-トリクロロエタノール、エチル-4, 4-ジクロロベンジレート、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルファイド、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬なども挙げられる。

【0049】 α -キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、及びその他のナフトキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル；1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、及びその他のナフトキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0050】スルホン酸誘導体の具体例としては、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。これらの活性光線の照射により酸を生成可能な化合物は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0051】活性光線の照射により酸を生成可能な化合物の添加量は、前記共重合体（A）100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.2～20重量部である。この添加量が0.01重量部未満では、パターンの形成が事実上不可能となり、逆に、50重量部を越えると現像残が発生し易くなって、レジスト

の性能上不都合である。

【0052】（レジスト組成物）本発明のレジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常、前記各成分を溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ブチロラクトンなどのケトン類；*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのモノオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドンなどの極性溶媒；などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、可塑剤、ハレーション防止剤などの相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0053】本発明のレジスト組成物の現像液としては、通常、アルカリの水溶液を用いるが、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコー

ルアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩；などが挙げられる。さらに、必要に応じて上記アルカリ水溶液に、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶剤、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。

【0054】本発明のレジスト組成物は、その溶剤溶液を用いてシリコンウエハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。塗布方法としては、特にスピニングコーティングが賞用される。また、露光は、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、i線(365nm)などを光源として用いることにより、微細なパターンを形成することができる。露光後、熱処理(露光後バーク)を行うと、反応が促進され、感度の向上と安定化が図れる。

①化合物(10)とスチレンの共重合体

100部

(Mw=50000、共重合モル比=5/5)

②ビスフェノールAの1, 2-ナフトキノンジアドー

4-スルホン酸エステル

10部

③フッ素系界面活性剤

0.01部

④プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

380部

これらを混合して溶解し、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレンフィルター(ミリポア社製テフロンフィルター)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0059】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、90℃で90秒間バークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A(NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、110℃で60秒間露光後バーク(PEB)を実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度2.38%)で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。

【0060】感度を評価すると55mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35μmのパターンが解像していた。

【0061】パターンの形成されたウエハをドライエツ※

①実施例1の共重合体

100部

②p-トルエンスルホン酸フェニル

7部

③フッ素系界面活性剤

0.01部

④プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

360部

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィル

*め、好ましい。

【0055】本発明のレジスト組成物において、共重合体(A)は、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)に由来する酸の作用を受けて、被照射部分の溶解度に変化する。本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジストとして作用する。

【0056】本発明のレジスト組成物は、前記構造単位(I)及び(II)を有するため、感度や解像度に優れるのみならず、特に、耐ドライエッチング性が良好である。また、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を併用すると、プロセス余裕度(プロセスラチチュード)が向上する。

【0057】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0058】【実施例1】

※チンク装置(日電アネルバ社製、DEM451T)を用いて、パワー300W、圧力0.03Torr、ガスCF₄/H₂=30/10、周波数13.56MHzでエッチングしたところ、パターンのなかったところのみエッチングされていることが観察された。エッチング後のレジストパターンを観察すると、ほぼエッチング前の形状を維持していた。

【0062】【比較例1】実施例1の共重合体の代わりに特公平2-27660号に記載されている樹脂ポリ(ターチルメタクリレート)(Mw=32000)を用いる以外は、実施例1と同様にレジスト溶液を調製した。このレジストを実施例1と同様の方法で感度を評価すると、56mJ/cm²であり、解像性を評価すると0.40μmのパターンを解像していた。パターンの形成されたウエハを実施例1の条件でエッチングし、レジストパターンを観察すると、レジスト膜厚がエッチング前の約半分に減り、パターン幅も約4分の3に細くなっていた。

【0063】【実施例2】

ター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製し

た。

【0064】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、100℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、テトラメチルアンモニ*

- ①実施例1の共重合体
- ②トリフェニルスルホニウムトリフレート
- ③フッ素系界面活性剤
- ④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0066】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間*

- ①化合物(10)と4-ヒドロキシスチレンの共重合体
(Mw=6000、共重合モル比=4/6)
- ②ビスフェノールAの1,2-ナフトキノンジアドー
4-スルホン酸エステル
- ③フッ素系界面活性剤
- ④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0068】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、80℃で90秒間ベークし、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、110℃で60秒間★

- ①実施例4の共重合体
- ②ビスフェノールAのベンゼンスルホン酸エステル
- ③フッ素系界面活性剤
- ④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0070】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、100℃で60秒☆

- ①実施例4の共重合体

*ウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると40mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35μmのパターンが解像していた。

【0065】【実施例3】

100部
3部
0.01部
330部

※露光後ベークを行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると7.0mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.40μmのパターンが解像していた。

【0067】【実施例4】

100部
15部
0.01部
430部

★露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると40mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.62μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30μmのパターンが解像していた。

【0069】【実施例5】

100部
5部
0.01部
330部

☆間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると30mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.92μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30μmのパターンが解像していた。

【0071】【実施例6】

100部

19

20

②ビスフェノールPの1, 2-ナフトキノンジアジド-

4-スルホン酸エステル

13部

③トリフェニルスルホニウムトリフレート

2部

④フッ素系界面活性剤

0.01部

⑤2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを混合して溶解し、0.1 μm のテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0072】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、100℃で90秒間バークし、厚さ1.0 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパN SR1755EX8A（NA=0.45、ニコン社製）とテスト用レチクルを用いて露光し、100℃で60秒*

*間露光後バークを行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると15 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.92 μm であった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μm のパターンが解像していた。

【0073】【実施例7】

①実施例4の共重合体

100部

②ビスフェノールPの1, 2-ナフトキノンジアジド-

4-スルホン酸エステル

13部

③トリフェニルスルホニウムトリフレート

2部

④フッ素系界面活性剤

0.01部

⑤2-メトキシプロピオン酸エチル

430部

これらを混合して溶解し、0.1 μm のテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0074】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間バークし、厚さ0.7 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパN SR1755EX8A（NA=0.45、ニコン社製）とテスト用レチクルを用いて露光し、110℃で60秒※

※間露光後バークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると15 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.63 μm であった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μm のパターンが解像していた。

【0075】【実施例8】

①化合物(10)とイソプロベニルフェノールの共重合体

(Mw=10000、共重合モル比=5/5)

100部

②ビスフェノールAのp-トルエンスルホン酸エステル

7部

③フッ素系界面活性剤

0.01部

④2-メトキシプロピオン酸エチル

430部

これらを混合して溶解し、0.1 μm のテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0076】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間バークし、厚さ0.7 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップパN SR1755EX8A（NA=0.45、ニコン社製）とテスト用レチクルを用いて露光し、100℃で60秒★

★間露光後バークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると30 mJ/cm^2 であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.63 μm であった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μm のパターンが解像していた。

【0077】【実施例9】

①実施例8の共重合体

100部

②トリフェニルスルホニウムトリフレート

5部

③テトラプロモビスフェノールA

10部

④フッ素系界面活性剤

0.01部

⑤2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを混合して溶解し、0.1 μm のテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0078】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にス

21

22

ピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。*

①化合物(1)とスチレンの共重合体

(Mw=4000, 共重合モル比=5/5)

②トリスフェノールPAのp-トルエンスルホン酸エステル

③フッ素系界面活性剤

④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0080】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、90℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テト*

①化合物(11)とビスフェノールの共重合体

(Mw=7000, 共重合モル比=4/6)

②トリスフェノールPAのp-トルエンスルホン酸エステル

③フッ素系界面活性剤

④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0082】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、100℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、★

①化合物(11)とα-メチルスチレンの共重合体

(Mw=7000, 共重合モル比=5/5)

②ビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体

(Mw=8000, 共重合モル比=6/4)

③トリフェニルスルホニウムトリフレート

④フッ素系界面活性剤

⑤2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0084】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、50

*感度を評価すると8mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35μmのパターンが解像していた。

【0079】【実施例10】

100部

7部

0.01部

350部

※ラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると25mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.45μmのパターンが解像していた。

【0081】【実施例11】

100部

5部

0.01部

350部

★テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると20mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.45μmのパターンが解像していた。

【0083】【実施例12】

100部

50部

5部

0.01部

330部

90℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると12mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.50μmのパターンが解像していた。

【0085】【実施例13】

①化合物(10)と α -ブトキシスチレンの共重合体 ($M_w=50000$ 、共重合モル比=5/5)	100部
②ビスフェノールPの1, 2-ナフトキノンジアド- 4-スルホン酸エステル	15部
③ベンゼンスルホン酸フェニルエステル	3部
④フッ素系界面活性剤	0.01部
⑤2-メトキシプロピオン酸エチル	430部

これらを混合して溶解し、 $0.1\mu m$ のテフロンフィルター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0086】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、 $110^\circ C$ で90秒間バークし、厚さ $0.7\mu m$ のレジスト膜を形成した。このウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX8A($NA=0.45$ 、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、 $100^\circ C$ で60秒間露光後バークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で $23^\circ C$ 、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると $35mJ/cm^2$ で

10 *あり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると $0.63\mu m$ であった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、 $0.35\mu m$ のパターンが解像していた。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、感度、解像性、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性に優れ、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザ光を用いるリソグラフィーに適したレジスト材料が提供される。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)